

Proyecto de investigación:
Modelización de los procesos químicos que determinan la cantidad de fósforo extraído en diferentes metodologías de análisis suelos ^(F)

Investigador: M.Sc. Juan Carlos Méndez*,** ^(t)

Supervisor: Dr. Tjisse Hiemstra*

* Department of Soil Quality, Wageningen University, the Netherlands

** Centro de Investigaciones Agronómicas, Universidad de Costa Rica

^(t) El investigador es graduado del Bachillerato y Licenciatura en Agronomía de la Universidad de Costa Rica, y de la Maestría en Ciencias Ambientales, con énfasis en Química de Suelos, de la Universidad de Wageningen, Holanda. Actualmente se encuentra realizando estudios de doctorado en el área de Química de Suelos, en la Universidad de Wageningen. Contacto: juancarlos.mendez@ucr.ac.cr / juan.mendezfernandez@wur.nl

^(F) La información aquí presentada es parte del proyecto de doctorado del investigador principal. Parte de la información presentada formó parte de la tesis de Maestría "*Water extractions for assessment the desorption of phosphate in agricultural Dutch soils: Dynamics of release and role of calcium in phosphate equilibration*", realizada por el investigador principal con el apoyo financiero del Fondo de Incentivos del MICCIT y de la Universidad de Costa Rica.

El fósforo en los suelos y la importancia de su estudio

El fósforo (P) es un elemento esencial para todos los organismos vivos del planeta. Por lo tanto, el adecuado desarrollo de los cultivos y la producción de alimentos en general, dependen de la disponibilidad de este elemento en el suelo. La disponibilidad de fósforo para las plantas está relacionada, desde un punto de vista químico, con la concentración de iones fosfato (HPO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) en la solución del suelo. Estos iones son las formas (especies) químicas que son preferencialmente absorbidas por las raíces de las plantas.

No obstante, el comportamiento del fosforo en el suelo es bastante complejo. Diversas reacciones químicas tales como precipitación (por ejemplo: fosfatos de aluminio, hierro o calcio), o adsorción en superficies minerales (por ejemplo: óxidos de hierro, arcillas) transforman los fosfatos presentes en solución en formas termodinámicamente más estables, las cuales no son inmediatamente disponibles para las raíces de las plantas. Por tal motivo, la concentración de fosfatos en la solución del suelo se encuentra muchas veces por debajo de los niveles teóricos para un crecimiento óptimo de los cultivos. Esta situación es más frecuente en suelos de zonas tropicales, donde la baja disponibilidad de fósforo representa uno de los factores más limitantes para la producción de cultivos.

Por el contrario, en otras regiones del mundo, concentraciones elevadas de fósforo en los suelos representan un grave riesgo para el ambiente. Por ejemplo, en algunos países del oeste europeo, las altas densidades de animales de pastoreo y el uso excesivo de fertilizantes orgánicos e inorgánicos han provocado la saturación de los suelos con este elemento. Bajo esta situación, el riesgo de eutrofización (enriquecimiento con nutrientes) de las aguas superficiales incrementa, lo cual puede traer consigo el consumo casi total del oxígeno disuelto en el agua, debido a la proliferación masiva de ciertas especies de algas.

En ambas circunstancias, deficiencia o exceso, el monitoreo de la disponibilidad de fósforo en el suelo es fundamental para garantizar la productividad de los sistemas agrícolas y reducir los riesgos de contaminación derivados de un uso excesivo de fertilizantes. Tanto la optimización de prácticas de manejo de este nutriente, así como la evaluación de políticas ambientales enfocadas en reducir el impacto negativo del fósforo en el ambiente, se ven beneficiadas de la evaluación precisa de la disponibilidad del fósforo en los suelos.

Análisis de la disponibilidad de fósforo en el suelo: enfoque actual y desafíos

La evaluación de la disponibilidad de fósforo en los suelos se ha realizado tradicionalmente por medio de métodos de extracción química en el laboratorio. Diversas metodologías de análisis son utilizadas alrededor del mundo, las cuales difieren enormemente las propiedades químicas de la solución extractora y en los mecanismos de extracción de fósforo. Tales diferencias metodológicas conllevan a que, con frecuencia, los resultados de obtenidos con distintos métodos, y su respectiva interpretación, varíen enormemente para una misma muestra de suelo.

El significado agronómico de los distintos métodos de análisis reside en la relación obtenida entre la cantidad de fósforo extraído y la absorción de este elemento por parte de la planta. Sin embargo, esta metodología de validación presenta dos problemas fundamentales. Primero, las pruebas de correlación son realizados bajo condiciones muy específicas de suelo, clima, y cultivo, las cuales difieren de las condiciones de campo donde los métodos de análisis son comúnmente aplicados. Segundo, las relaciones obtenidas entre la concentración de fósforo extraída por cierta metodología y la absorción de este elemento por parte de la planta son de naturaleza empírica y presentan una larga variabilidad que no es explicada mediante el uso de modelos simples.

Idealmente, se debería obtener interpretaciones consistentes de la disponibilidad de fósforo en el suelo, independientemente de la metodología de análisis empleada. Sin embargo, esto no es siempre el caso, y diferentes interpretaciones se pueden derivar según el método de análisis escogido. La complejidad de interacciones químicas que ocurren durante la extracción de fósforo del suelo dificulta la comparación de los resultados de diferentes métodos de análisis siguiendo un enfoque de correlaciones simples. Para lograr interpretaciones más consistentes de la disponibilidad de fósforo en el suelo, es necesario emplear modelos basados en el entendimiento de los mecanismos que regulan el comportamiento del fósforo en los diferentes métodos de análisis.

Objetivo del proyecto

El objetivo del presente proyecto es relacionar la cantidad de fósforo extraído del suelo por una serie de métodos de análisis, con los principales mecanismos químicos que regulan el comportamiento de este elemento en la interfase suelo-solución, mediante el uso de un modelo basado en principios termodinámicos y electrostáticos. En otras palabras, con la presente investigación se pretende profundizar en el entendimiento de los procesos a nivel microscópico que regulan el comportamiento del fósforo, con el fin de mejorar la interpretación de los análisis de laboratorio usados rutinariamente para formular recomendaciones a nivel macroscópico (Figura 1).

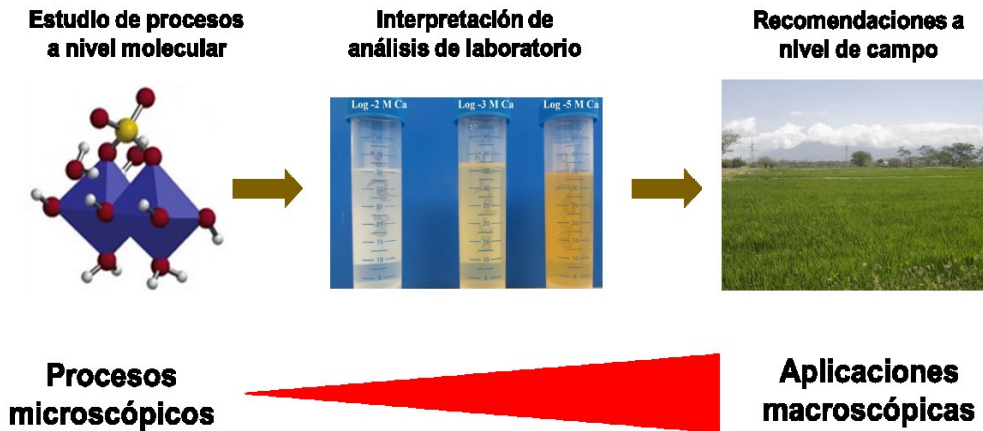


Figura 1. Descripción del objetivo principal del proyecto: analizar procesos que ocurren a nivel microscópico para entender el comportamiento del fósforo en un nivel macroscópico.

Etapas del proyecto y metodologías de investigación

En este proyecto de investigación se han definido tres etapas principales, las cuales se encuentran asociadas respectivamente con determinadas metodologías de investigación. A continuación, se presenta un resumen de dichas etapas.

1. Interacciones del fósforo en sistemas con nanopartículas de ferrihidrita

La adsorción del fósforo en las superficies minerales de óxidos de hierro y aluminio es uno de los principales mecanismos que regula la disponibilidad de este elemento en la naturaleza. Por tal motivo, es importante estudiar los factores químicos que regulan este proceso de adsorción. En el presente proyecto, dichos factores serán analizados inicialmente en sistemas modelo, utilizando nanopartículas sintéticas de ferrihidrita. La ferrihidrita es un óxido de hierro que se encuentra presente en muchos ambientes naturales, y posee una alta capacidad de adsorción de nutrientes y contaminantes, debido en gran medida a su extensa superficie específica (m^2/g). La adsorción del fósforo en las superficies de ferrihidrita será evaluada en función de diferentes propiedades químicas (pH, concentración total de sales, presencia de otros iones como Ca y CO_3), las cuales varían ampliamente entre diversas metodologías de análisis de fósforo en el suelo.

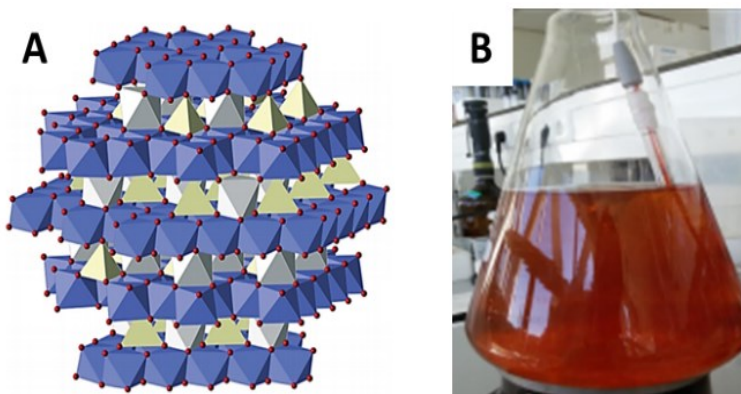


Figura 2. **A:** Modelo estructural de una nanopartícula de ferrihidrita. Las esferas rojas representan átomos de oxígeno, los cuales tienen el potencial de reaccionar con fosfato cuando se encuentran presentes en la superficie (Tomada de Hiemstra, 2013). **B:** Suspensión de nanopartículas de ferrihidrita sintetizadas en el laboratorio y utilizadas en los experimentos de adsorción

2. Modelización de la adsorción del fósforo en las superficies de ferrihidrita

Los mecanismos de adsorción de iones en superficies minerales pueden ser estudiados por medio de modelos basados en principios termodinámicos y electrostáticos. En la actualidad, el “*Charge Distribution model*”, o CD model, es uno de los modelos más avanzados para describir dichos procesos de adsorción. El CD model ha sido utilizado con éxito para describir la adsorción de fósforo en goethita (un óxido de hierro de estructura bien definida y de mayor tamaño que la ferrihidrita). Sin embargo, estudios recientes sugieren que la fracción natural reactiva de óxidos de hierro, en una serie de suelos agrícolas holandeses, está compuesta principalmente por nanopartículas. Por tal motivo, se sugiere el uso de ferrihidrita como material de referencia para estudiar los procesos de adsorción de fosforo. En esta etapa del proyecto, y basándose en los resultados de los experimentos de adsorción mencionados anteriormente, se generará una base de datos con los parámetros termodinámicos del CD model que permitirán describir las principales interacciones del fósforo en las superficies de ferrihidrita.

3. Interpretación de las extracciones de fósforo en muestras de suelos agrícolas

Una vez calibrados los parámetros termodinámicos del CD *model* (etapas 2), se procederá a evaluar la aplicación de dicho modelo para describir el efecto de un conjunto de variables químicas (pH, concentración de otros iones, relación suelo-solución), en la cantidad de fósforo extraído por ciertas metodologías de análisis de suelos. Dichas metodologías incluyen extracciones de suelo con agua (P_w), con 0.01 M CaCl_2 ($P\text{-CaCl}_2$), con 0.5 M NaHCO_3 ($P\text{-Olsen}$), y oxalato de amonio (P_{ox}). Esta selección se basa principalmente en los contrastantes mecanismos de extracción de fósforo, y en las diferencias en las condiciones químicas que presentan estos métodos de análisis.

En primera instancia, se trabajará con muestras de suelos agrícolas holandeses, las cuales ha sido caracterizados químicamente en estudios previos. Posteriormente, se pretende aplicar las mismas metodologías de análisis a un grupo muestras de suelos de Costa Rica con altos contenidos de óxidos de hierro y aluminio.

Resultados preliminares

A continuación, se describen algunos de los resultados obtenidos en el proyecto hasta este momento, especialmente en lo que se refiere a la interacción calcio-fosfato en las superficies de ferrihidrita.

Interacción cooperativa calcio-fosfato en superficies de óxidos de hierro

La interacción entre calcio y fosfato en las superficies de óxidos minerales es descrita como una “*relación de adsorción cooperativa*”, es decir, la adsorción de fosfato es promovida en presencia de calcio (y viceversa). Un ejemplo de esta interacción se muestra en la Figura 3A, donde se presenta el porcentaje de fosfato adsorbido en la superficie de ferrihidrita, en presencia y ausencia de calcio. Dos mecanismos principales son propuestos para explicar esta interacción: 1) la atracción electrostática entre ambos iones de cargas opuestas, y 2) la formación de compuestos ternarios del tipo Fe-P-Ca en las superficies de la ferrihidrita. La mayor adsorción de fosfato, en presencia de calcio, conlleva a una menor concentración

de fosfato en solución. En términos prácticos, esta relación calcio-fosfato implica que, para una misma muestra de suelo analizada con un volumen específico de solución, menores concentraciones de fósforo en solución serán detectadas en extracciones hechas con por ejemplo 0.01 M CaCl_2 , en comparación con extracciones realizadas con agua desmineralizada. Ambos tipos de extracción son utilizados rutinariamente para evaluar la disponibilidad de fósforo en los suelos en varios países, como por ejemplo Holanda.

La relación entre la concentración en solución de calcio y fosfato es presentada en la Figura 3B para cuatro diferentes muestras de suelos. Las líneas representan las predicciones realizadas con el CD model. Como se puede observar, el modelo es capaz de describir apropiadamente esta relación para todo el rango de condiciones analizadas. En el caso de sistemas naturales (por ejemplo, suelos) la relación calcio-fosfato es afectada por diversas propiedades químicas tales como pH, contenido de materia orgánica, y capacidad *buffer* del suelo. En el CD model todos estos factores son considerados, haciendo uso de un único set de parámetros termodinámicos. Esto evidencia la ventaja que tiene el uso modelos basados en mecanismos sobre el uso de modelos basados en relaciones empíricas.

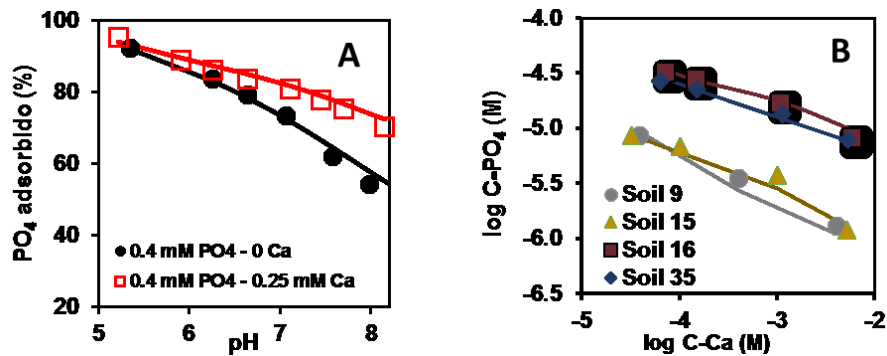


Figura 2. A: Adsorción de fosfato en la superficie de nanopartículas de ferrihidrita en función del pH y de la presencia de calcio. **B:** Relación entre la concentración en equilibrio de calcio y fosfato en solución para cuatro suelos agrícolas de Holanda. En ambos paneles, los símbolos son medidas experimentales mientras que las líneas son predicciones del CD model.

Interacción competitiva carbonato-fosfato en superficies de óxidos de hierro

Actualmente, se están realizando experimentos para describir y parametrizar la interacción carbonato-fosfato en sistemas con nanopartículas de ferrihidrita. Resultados preliminares confirman la naturaleza competitiva de la interacción entre estos dos compuestos por los sitios de adsorción en la superficie de ferrihidrita. El estudio de esta interacción es esencial para entender los procesos que regulan la extracción del fósforo en otras metodologías de análisis de suelo. Por ejemplo, la clásica metodología de extracción P-Olsen se basa principalmente en la interacción entre carbonato y fosfato. Recientemente una nueva metodología basada en esta interacción ha sido propuesta para estimar la superficie reactiva ($A = \text{m}^2/\text{g}$ suelo) de la fracción natural de óxidos minerales suelos. La estimación apropiada de este parámetro A es en la actualidad uno de los principales desafíos para la aplicación exitosa de modelos avanzados de adsorción de iones muestras provenientes de sistemas naturales.

Relevancia científica y social del proyecto

El presente proyecto de investigación es uno de los primeros en aplicar modelos basados en principios termodinámicos y electrostáticos, tal como el CD model, para estudiar los procesos químicos que determinan el resultado de una serie de métodos de laboratorio, usados rutinariamente para evaluar la disponibilidad de fósforo en los suelos. Se espera que los conocimientos aquí adquiridos contribuyan a que, en el futuro, las interpretaciones derivadas de dichas metodologías de rutina estén sustentadas en un mejor entendimiento de los diversos procesos químicos que afectan el comportamiento del fósforo en suelos. Esto permitirá optimizar la eficiencia en el manejo del fósforo en sistemas agrícolas, así como reducir el riesgo de contaminación ambiental, derivado del uso excesivo de fertilizantes orgánicos e inorgánicos. Es importante mencionar que la aplicación de modelos avanzados para describir el comportamiento de los nutrientes en sistemas complejos como el suelo esta apenas comenzando. Proyectos de este tipo son tan solo el inicio de un viaje que se vislumbra tan desafiante como prometedor, y que abrirá nuevos frentes de investigación en las áreas de química y fertilidad de suelos.